



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS – CFM
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

***ANÁLISE DOS PARÂMETROS ELETROKINÉTICOS
SUPERFICIAIS DE MINERAIS CONTAMINANTES DO CARVÃO
PELA DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ZETA***

TAÍS FELIX

Orientador: Professor Dr. Nito Angelo Debacher

Florianópolis, fevereiro de 2007.

TAÍS FELIX

**ANÁLISE DOS PARÂMETROS ELETROKINÉTICOS
SUPERFICIAIS DE MINERAIS CONTAMINANTES DO CARVÃO
PELA DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ZETA**

Trabalho de Conclusão do Curso de Química Bacharelado, executado durante o semestre de 2006.2, apresentado pela disciplina QMC 5510 – Estágio Supervisionado, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Coordenador de Estágio: Prof. Dr. Iolanda da Cruz Vieira

Orientador do Estágio: Prof.º Dr. Nito Angelo Debacher

Florianópolis/SC

Semestre 2006.2

*Aos meus pais Luci e Miguel, e
com carinho a minha vó
Laci da Luz (in memoriam)*

AGRADECIMENTOS

A Deus e aos meus anjos da guarda.

Em especial, ao meu orientador **Nito Debacher** pela amizade, sobretudo, pela oportunidade de trabalho, conhecimento transmitido e apoio durante todo o tempo.

Aos colegas dos laboratórios 214 e 216, principalmente ao **Eduardo Pinheiro, Carlos Policiano, Wilson José e César**, pelas significativas contribuições e apoio moral durante o trabalho.

A minha família, pela paciência, apoio e encorajamento.

Aos amigos de sempre, **Juan Ricardo, Ângela, Andreia Faedo, Gizelle Bedendo, Lisliane, Juliana Ribeiro, Mônica Bombílio** e tantos outros tão importantes e queridos.

A todos os professores que admiro e que, de alguma forma contribuíram para construção do meu conhecimento.

Ao CENPES/Petrobras pelo equipamento.

“É à energia fóssil que a economia mundial deve sua prosperidade, mas é esta mesma base energética que agora a arrasta à perdição.”
Hermann Scheer

ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras.....	vii
Índice de Tabelas.....	ix
Abreviaturas	x
Resumo.....	xi
 1. Introdução.....	 1
1.1 Carvão Mineral.....	1
1.1.1 Lutito Barro Branco.....	5
1.1.2 Pirita.....	6
1.2 Agentes Modificadores de Superfície.....	7
1.2.1 Surfactantes.....	7
1.2.2 Corantes.....	8
1.2.3 Etilxantato de potássio.....	9
1.3 Carga Superficial - Teoria dos Fenômenos Eletrocinéticos....	10
1.3.1 Origem da carga de superfície.....	10
1.3.2 A dupla camada elétrica.....	12
1.3.3 Origem e medida do fenômeno eletrocinético – Eletroforese.....	13
1.4 Definição da técnica – Mobilidade Eletroforética.....	15
1.4.1 Definição e Aplicações do Potencial Zeta.....	15
1.4.2 Cálculo do Potencial Zeta.....	16
 2. Objetivos e Relevância.....	 20

3. Parte Experimental	21
3.1 Preparação dos reagentes	21
3.1.1 Lutito Barro Branco	21
3.1.2 Pirita	21
3.1.3 Síntese do Etilxantato de potássio	22
3.1.4 Soluções dos surfactantes	23
3.2 Análise das suspensões e Instrumentação	23
4. Resultados e discussões	25
4.1 Lutito Barro Branco	25
4.2 Pirita	29
5. Conclusões	32
6. Referências Bibliográficas	33

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química básica do carvão.....	1
Figura 2: Estrutura Cristalina da Pirita.....	6
Figura 3: Exemplo mecanismo de adsorção de um surfactante em uma partícula carregada.....	8
Figura 4: Fórmulas estruturais dos surfactantes (A) Dodecil sulfato de sódio (SDS) e (B) Hexadecil trimetil amônio.....	9
Figura 5: Fórmula estrutural do Azul de Metileno.....	10
Figura 6: Estruturas químicas (A) EXK e (B) seu dímero dixantogênio (EX) ₂	11
Figura 7: Possível distribuição de cargas em uma interface.....	11
Figura 8: Representação da estrutura da dupla camada elétrica de acordo com a teoria de Stern.....	13
Figura 9: Zeta Potenciômetro modelo Microelectrophoresis Apparatus MkII, da Rank Brothers Ltd (Cambridge, England).....	15
Figura 10: Localização do plano de cisalhamento.....	16
Figura 11: Gráfico da velocidade (10^{-4} m/s) <i>versus</i> profundidade da cela para uma suspensão de hemácias sanguíneas a pH 8,0.....	18
Figura 12: Linearização da curva da mobilidade eletroforética. Gráfico entre a velocidade (10^{-4} m/s) contra $(x-x^2)$	19

Figura 13: Curva de potencial zeta com relação a pH para uma suspensão de hemácias sanguíneas.....	20
Figura 14: Diagrama esquemático das análises.....	25
Figura 15: Curvas sobrepostas da variação do potencial zeta em diferentes formas do LBB.....	26
Figura 16: Curvas sobrepostas da variação do potencial zeta do LBB com diferentes surfactantes.....	29
Figura 17: Curva de potencial zeta da pirita <i>versus</i> pH	30
Figura 18: Curvas sobrepostas da variação do potencial zeta da pirita com diferentes agentes.....	31

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição química do LBB e das cinzas por FRX.....	5
Tabela 2: Classificação e alguns exemplos de surfactantes.....	7
Tabela 3: Dados de potencial zeta com relação ao pH do Lutito Barro Branco.....	25
Tabela 4: Dados de potencial zeta com relação a concentração de surfactante na superfície do Lutito Barro Branco.....	27
Tabela 5: Dados potencial zeta da pirita <i>versus</i> pH.....	29
Tabela 6: Dados de potencial zeta com relação a concentração de agente na superfície da pirita.....	30

ABREVIATURAS

LBB	Lutito Barro Branco
LBBC	Lutito Barro Branco calcinado
LBBA	Lutito Barro Branco adsorvido de corante
DAM	Drenagem ácida da mina
SDS	Dodecil sulfato de sódio
HTABr	Hexadecil trimetil amônio
CMC	Concentração micelar crítica
AM	Azul de metileno
AMH ⁺	Forma protonada do azul de metileno
EXK	Etil xantato de potássio
(EX) ₂	Dímero dixantogênio
ψ_0	Potencial superficial
ψ_δ	Potencial de Stern
1/ κ	Distância de decréscimo do potencial
ζ	Potencial Zeta
PIE	Ponto isoelétrico
V _p	Velocidade aparente
ν	Mobilidade eletroforética
Ve _o	Velocidade eletrosmótica
ϵ	Permissividade da suspensão líquida
η	Viscosidade do meio

RESUMO

O carvão mineral utilizado principalmente por termoelétricas (geração de eletricidade) e siderúrgicas (produção aço-carbono) têm alto poder calorífico e lidera como principal fonte energética mundial. A qualidade do carvão pode ser medida pela quantidade de cinzas e sulfetos gerados na combustão, logo precisa passar por processos de beneficiamento como a flotação, que separa as impurezas da matriz carbonosa por diferenças nas características superficiais dos minerais como carga, hidrofobicidade e pH. A carga superficial ou potencial zeta (ζ) é uma característica particular de cada mineral e pode ser medida através da mobilidade eletroforética de partículas em suspensão. Os minerais Lutito Barro Branco e pirita foram estudados na variação do pH dessas suspensões, em meio aquoso e a temperatura constante de 25°C. Utilizou-se agentes modificadores de superfície como o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) e o Hexadecil trimetil amônio (HTABr), além do Etil xantato de Potássio, sintetizado para esta finalidade. A diferença de potencial aplicada foi de 80 V para todas as análises. Para a pirita, o aumento do pH do meio levou a mudança da carga superficial, devido a neutralização dos seus grupos negativos enquanto que, para o LBB não houve mudança de carga. O surfactante catiônico HTABr promoveu, a baixas concentrações, mudanças significativas em suas superfícies. O SDS não promoveu a mudança de carga por se tratar de um surfactante aniônico com carga negativa igual a dos minerais analisados. O EXK é um composto que se adsorve somente na pirita pela reação de dimerização e, por não possuir carga, não altera o potencial mas sim, a hidrofobicidade da superfície.

1. Introdução

1.1 Carvão Mineral

O carvão mineral é uma rocha combustível fóssil, natural, constituída de uma variedade ampla de compostos orgânicos e inorgânicos cristalinos e formada pela preservação de matéria vegetal, pela ação da pressão e temperatura em ambiente sem contato com o ar. Em decorrência de soterramento e atividade orogênica, ao longo do tempo geológico se solidificam, perdem oxigênio e hidrogênio e se enriquecem em carbono, em um processo denominado carbonificação. Quanto mais intensas as ações como pressão e temperatura a que a camada de matéria vegetal for submetida, e quanto mais tempo durar o processo, mais alto será o grau de carbonificação atingido, e maior a qualidade do carvão formado¹.

Esse material ocorre geralmente em camadas estratificadas que podem chegar a centenas de metros de espessura. O carvão contém elevados teores de carbono (50% a 95%),² hidrogênio e oxigênio, podendo conter ainda quantidades pequenas de enxofre, silício, nitrogênio, alumínio, ferro, cálcio, magnésio, potássio, sódio, titânio e outros elementos em menor quantidade. É um mineral que apresenta coloração marrom ou preta, e sua estrutura química básica está representada na Figura 1, abaixo³:

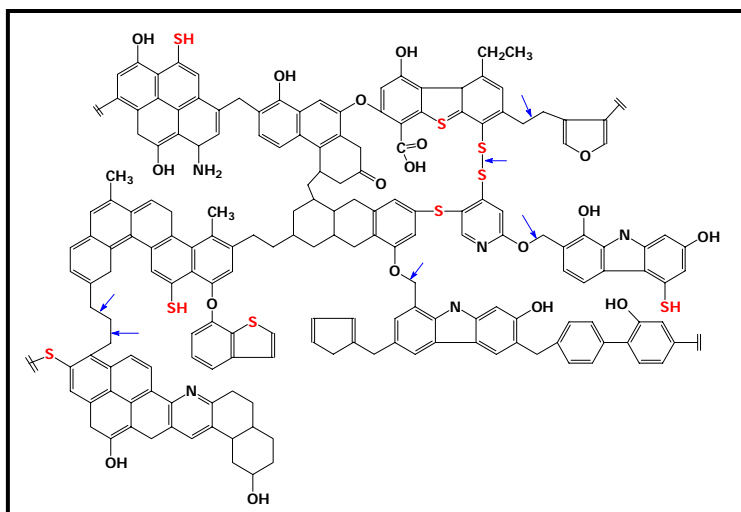


Figura 1. Estrutura química básica do carvão

As setas na Figura 1, indicam sítios de pirólise que são rompidas durante a combustão do carvão.

As características do carvão são determinadas pelo ambiente onde se formam e dependendo de sua estrutura recebe denominações diferentes.

No Brasil, há ocorrência de linhito e carvão sub-betuminoso nos estados de Minas Gerais, Piauí e Maranhão, e carvão sub-betuminoso e betuminoso localizadas principalmente nos três estados do Sul, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul¹.

Entre os recursos energéticos não renováveis, o carvão ocupa a primeira colocação em abundância e perspectiva de vida útil, sendo em longo prazo a mais importante reserva energética mundial.

O carvão mineral brasileiro participa com apenas 0,2% na produção mundial e além de pouco expressiva, possui baixa qualidade, dificultando tanto seu aproveitamento como fonte de energia como para fins siderúrgicos. Essa qualidade refere-se, principalmente, a quantidade de cinzas e de enxofre presente na matriz carbonosa. As proporções desses contaminantes na matriz variam, conforme a região e a profundidade da jazida a ser explorada, apresentando em média teores de cinzas em torno de 50% e de enxofre entre 1% e 2,5%, oferecendo também baixo poder calorífico, normalmente entre 3.000 e 4.500 cal/g².

O carvão mineral é intensamente empregado em escala mundial na geração de energia e na produção de aço. Para combustão em caldeira, por exemplo, é preferível o carvão com pequenos teores de cinzas e quantidades moderadas de matéria volátil, condições que proporcionam bom rendimento térmico. É importante que apresente também o mínimo de enxofre e alto poder calorífico, já que o calor por ele gerado vai ser utilizado diretamente ou transformado em outras formas de energia. Para a produção do coque metalúrgico para uso em altos fornos, o carvão mineral precisa apresentar propriedades aglomerantes ainda maiores e teores mais baixos de enxofre e cinza. O Enxofre presente no carvão, quando queimado, produz SO₂ que na presença de umidade atmosférica pode produzir ácido sulfúrico, ou chuva ácida, prejudicial ao meio ambiente².

O conhecimento da matriz carbonosa é de extrema importância, já que o seu emprego para fins industriais dependerá da sua classificação que toma como base a produção de matéria volátil e a natureza do resíduo⁴. No entanto, é importante ressaltar que átomos como os de enxofre e nitrogênio inseridos dentro da matriz carbonosa (Figura 1), não são removíveis em processos de beneficiamento. As impurezas removíveis são as partículas de minerais como pirita e alumino silicatos incrustadas ao carvão que no processo de moagem podem ser liberadas, pois possuem plano de clivagem diferente da matriz carbonosa. Essas partículas possuem propriedades físico-químicas distintas podendo ser separadas por diferentes técnicas no processo de beneficiamento.

Processos de purificação do carvão mineral vêm sendo desenvolvidos na busca de uma matriz mais rica, e conseqüentemente, com maior poder calorífico.

O conhecimento das propriedades superficiais desses materiais, permite a alteração de suas propriedades interfaciais e a elaboração de novos métodos e técnicas capazes de separá-los com maior eficácia da matriz carbonosa.

O carvão mineral é extraído do subsolo por processos de mineração⁵, constituindo importante atividade econômica na região sul catarinense. Áreas como a da bacia hidrográfica na região de Criciúma, SC, foi intensamente minerada e atualmente apresenta inúmeros locais com rejeitos, estéreis de mineração e lagos ácidos⁶.

Os principais produtos provenientes dessa extração, além do carvão mineral, são o Lutito Barro Branco – LBB, (proveniente da camada barro branco) e a pirita. Esse material é retirado da mina subterrânea por correias transportadoras e conduzido às torres de separação.

Os rejeitos extraídos e separados do carvão mineral são depositados em áreas reservadas e apenas uma pequena fração do LBB é aproveitada por algumas indústrias cerâmicas da região⁷. A pirita por sua vez, quando em contato com o oxigênio e com a água provoca reações químicas indesejáveis e agressivas ao meio ambiente, a DAM (drenagem ácida da mina), que altera a qualidade das águas superficiais e subterrâneas.

Diante desse problema, tem-se pesquisado e desenvolvido tecnologias físicas, químicas, e mais recentemente biológicas de remoção de impurezas e de combustão eficiente do carvão (*Clean Coal Technologies*).

As mais utilizadas são os processos como a ciclonização de líquidos pesados, a aglomeração seletiva, separação magnética ou eletrostática⁸ e em especial a *flotação*.

Misturas heterogêneas de sólidos requerem eficientes técnicas para separar seus componentes. A flotação explora as propriedades superficiais dos sólidos^{9,10} e é um dos processos mais utilizados para o beneficiamento do carvão mineral, principalmente por sua fácil aplicabilidade e baixo custo.

A técnica consiste em fazer flutuar na fase líquida, partículas do minério unidas a bolhas de gás (geralmente ar). A flotação depende basicamente da criação de uma interface ar/líquido/sólido onde a partícula sólida encontra-se em equilíbrio numa bolha de ar¹¹, devido a hidrofobicidade de sua superfície.

A superfície do sólido deve ser hidrofóbica, ou seja, ser parcialmente molhado ou não apresentar nenhuma *molhabilidade* por uma solução aquosa¹².

A molhabilidade é um fenômeno que ocorre quando uma fase sólida e uma líquida entram em contato e formam uma interfase sólido/líquido.

As partículas em uma mistura heterogênea têm diferentes graus de molhabilidade em uma solução, por isso a flotação é uma eficiente técnica de separação.

As partículas apresentam propriedades superficiais, como a carga superficial. Essa propriedade pode ser alterada para facilitar o processo de separação. A carga particular pode sofrer variação de acordo com o tratamento a que é submetido, como por exemplo, variação do pH, adsorção em solução de surfactantes, de moléculas orgânicas, etc. Esses compostos mudam quimicamente a superfície do sólido, alterando sua molhabilidade, e são chamados de *agentes modificadores de superfície*.

1.1.1 Lutito Barro Branco

O Lutito Barro Branco é o principal contaminante do carvão mineral pois representa grande parte da matéria constituinte da cinza, resíduo indesejável no consumo em altos fornos. O LBB é um aluminossilicato formado por fragmentos de lutitos que ocorrem intercalados às camadas de carvão e formados por recristalização durante a compactação das rochas sedimentares. Apresenta coloração cinza e possui alta dureza.

A composição química da superfície do LBB e das cinzas, analisada por fluorescência de raios X⁷ e apresentada na Tabela 1, indica uma composição predominante de SiO₂ e Al₂O₃ em ambos os materiais analisados. Há também outros óxidos de metais alcalinos e metais alcalino-terrosos em pequena quantidade.

Tabela 1: Composição química do LBB e das cinzas por FRX

Substância	LBB (% em massa)	Cinzas (% em massa)
SiO ₂	49	44
Al ₂ O ₃	23,36	11
Fe ₂ O ₃	2,92	8

A composição química das cinzas foi determinada por fluorescência de raios-X e os dados mostraram que os principais constituintes são os óxidos de silício (37 - 44%), alumínio (8 - 11%) e ferro (5 - 8%). O teor de SO₂ presente é de 2 – 6%, que representa a matéria volátil. Os demais óxidos encontram-se ao nível de traço. A sílica e a alumina representam cerca de 50% e 30%, respectivamente, da massa residual¹³.

Da matéria que constitui as cinzas presente na matriz carbonosa, o Lutito Barro Branco representa cerca de 80% sendo sua remoção muito importante para reduzir cinzas e melhorar a qualidade do carvão.

1.1.2 Pirita

A pirita, FeS_2 (dissulfeto de ferro) é o mineral mais abundante da família dos sulfetos e sua ocorrência é muito comum podendo ser encontrada em vários lugares ao redor do planeta¹⁴. A pirita apresenta cristalografia isométrica, freqüentemente em cristais. Apresenta cores amarelo-claro, amarelo-dourado a preto.

Os átomos de enxofre estão arranjados em pares centrados nas arestas e no centro do cubo enquanto os átomos de ferro se localizam nos vértices e no centro das faces do cubo, conforme a Figura 2:

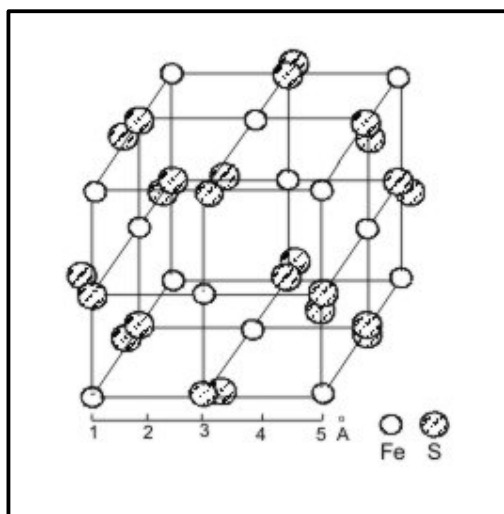


Figura 2: Estrutura Cristalina da Pirita⁹

Analizando a estrutura sob o ponto de vista da química inorgânica clássica, apesar da carga formal do Fe ser 4+ (ou Fe(IV)), na pirita seu estado é melhor descrito como $\text{Fe}^{2+}(\text{S}_2)^{2-}$. Essa consideração vem do fato de que os átomos estão ligados entre si por meio de ligações S-S definidas.

Sulfetos como a pirita, a galena (PbS), a calcopirita (CuFeS_2), carbonatos e óxidos têm a sua superfície hidrofílica, podendo ser classificados como polares, que apresentam ligações covalentes ou iônicas fortes¹². Essa característica torna a técnica de flotação ineficiente, tornando a pirita um dos principais contaminantes do carvão mineral aumentando o teor de cinzas e reduzindo sua qualidade para uso na produção de coque usado em altos fornos na produção de aço.

O processo de remoção da pirita na matriz carbonosa é uma atividade muito importante no beneficiamento de carvão e embora muitos esforços tenham sido feitos, ainda não se tem uma metodologia adequada capaz de resolver o problema.

1.2 Agentes Modificadores de Superfície

1.2.1 Surfactantes

Surfactantes são agentes de superfície ativa, conhecidos como sabões e detergentes. São moléculas anfifílicas que apresentam no mínimo duas regiões distintas, uma hidrofílica (polar) com afinidade por moléculas de água e outra parte hidrofóbica (apolar), que tem afinidade com moléculas de gordura, por exemplo.

Os surfactantes são classificados conforme a natureza do seu grupo hidrofílico como¹⁵.

Tabela 2: Classificação e alguns exemplos de surfactantes

<i>Surfactante</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Classificação</i>
Brometo de Hexadecil-trimetilamônio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	catiônico
Dodecilsulfato de sódio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$	aniônico
Propionato de N-alquil-N,N-Dimetil-β-amônio	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$	zwitteriônico
N-alquilfenol-m-polioxietileno	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$	Não-iônicos

Os surfactantes têm a tendência de formar agregados, tais como as micelas, vesículas e monocamadas, sendo amplamente estudados por possuírem diferentes interfaces separando uma região aquosa de uma região cujas características são tipicamente de um óleo.

Esses compostos apresentam a capacidade de adsorverem-se em interfaces ar-água, óleo-água, em alguns polímeros produzindo estruturas ordenadas e em sólidos conferindo melhoramento de propriedades de materiais, alterando suas propriedades superficiais. Esse mecanismo é melhor visualizado na figura abaixo:

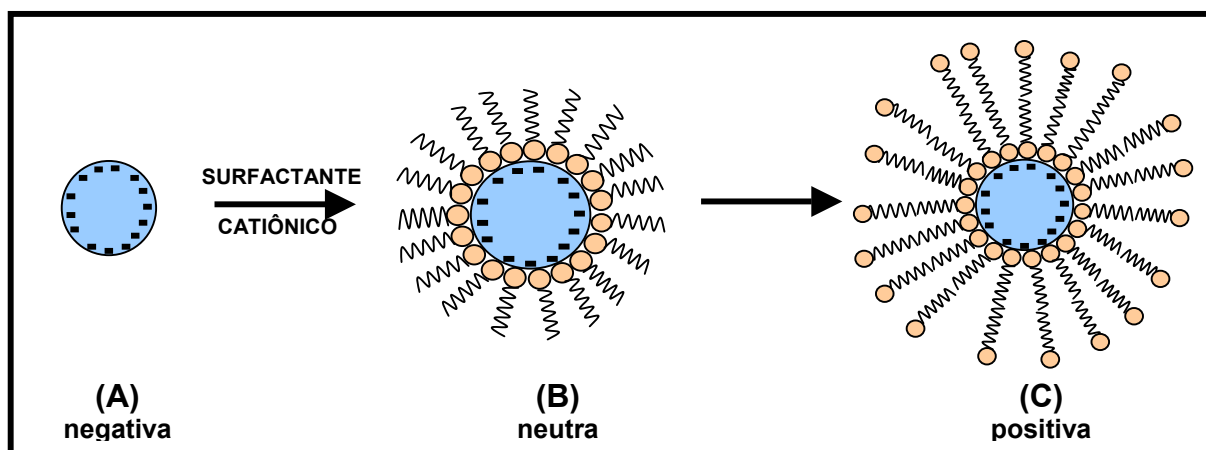


Figura 3: Exemplo mecanismo de adsorção de um surfactante em uma partícula carregada. **(A)** Partícula negativamente carregada; **(B)** monocamada de surfactante catiônico e **(C)** segunda camada de surfactante e exposição cargas positivas.

No presente trabalho, os surfactantes utilizados foram o dodecilsulfato de sódio (SDS), composto aniônico de massa molecular 288,38 g/mol e fórmula molecular $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$, e o surfactante catiônico hexadeciltrimetil amônio (HTABr) de massa molecular 364,45 g/mol e fórmula $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$. A concentração micelar crítica (CMC) dos surfactantes utilizados são $8,27 \times 10^{-3}$ mol/L e $9,20 \times 10^{-4}$ mol/L, respectivamente.

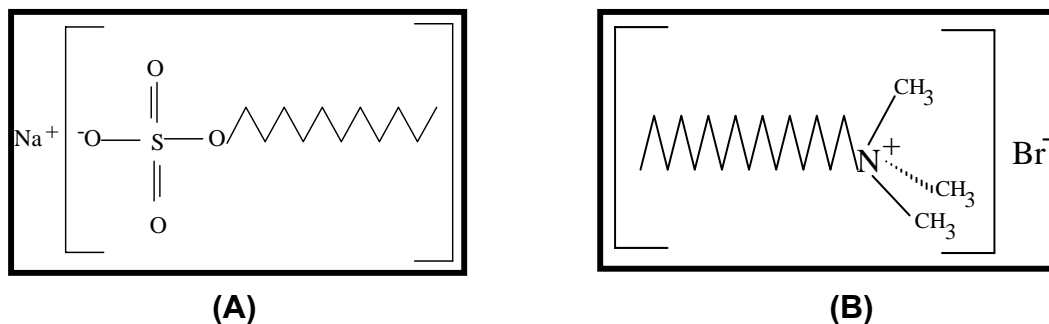


Figura 4: Fórmulas estruturais dos surfactantes **(A)** Dodecil sulfato de sódio (SDS) e **(B)** Hexadecil trimetil amônio

Além dos surfactantes também foram utilizados outros modificadores de superfície como o corante catiônico azul de metileno, que é um modelo interessante para estudos de adsorção, e o composto etil xantato de potássio muito usado na flotação de pirita.

1.2.2 Corante Azul de Metileno

O corante azul de metileno ou azul básico 9 trihidratado, possui fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*color index* 52015). É um corante orgânico heteroaromático com massa molecular de $373,90 \text{ g mol}^{-1}$.⁷

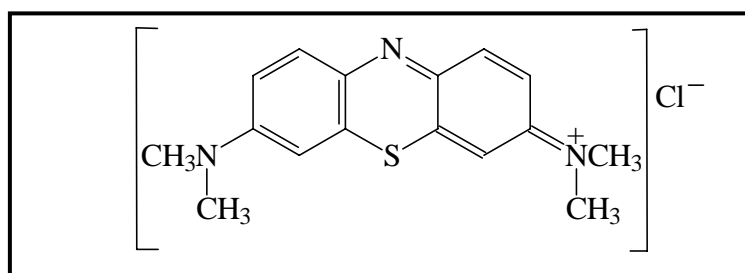


Figura 5: Fórmula estrutural do Azul de Metileno

O corante azul de metileno é um corante catiônico e existe na forma de um monômero em soluções aquosas de concentração inferior a $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

O pH influencia a carga superficial de um adsorvente e também no equilíbrio ácido-base das espécies dissociadas do azul de metileno em meio aquoso¹⁶. O azul de metileno pode se adsorver, em soluções aquosas, a

superfícies eletricamente carregadas devido a carga que esse composto adquire em meio aquoso.

1.2.3 Etil xantato de potássio

Alguns minerais podem se tornar hidrofóbicos pela adsorção, em sua superfície, de um composto apropriado. Para o caso de sulfetos, sulfatos e carbonatos, os tionocompostos são eficientes coletores¹².

Entre os mais utilizados se encontram os O-alquilditiocarbonatos ou alquilxantatos. O etil xantato de potássio é o mais utilizado pela facilidade de obtenção. O composto orgânico etil xantato de potássio é um derivado do ácido carbônico que possui fórmula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCS}_2^- \text{K}^+$. Os xantatos são instáveis a baixos valores de pH, sofrendo decomposição em meio ácido.

O mecanismo de adsorção do xantato sobre a pirita têm sido estudado por alguns pesquisadores^{12,17}. A equação abaixo (Equação 1), vêm explicar o mecanismo de adsorção onde a espécie $(\text{EX})_2$ é formada pela oxidação do íon EX^- sobre a superfície da pirita, reduzindo o oxigênio adsorvido¹².



Desta forma, o dímero dixantogênio $(\text{EX})_2$ se adsorve, por afinidade sobre a superfície da pirita, fazendo com que ela mude de hidrofílica para hidrofóbica. Abaixo representa-se as estruturas das espécies etil xantato de potássio e o dímero dixantogênio formado durante a reação:

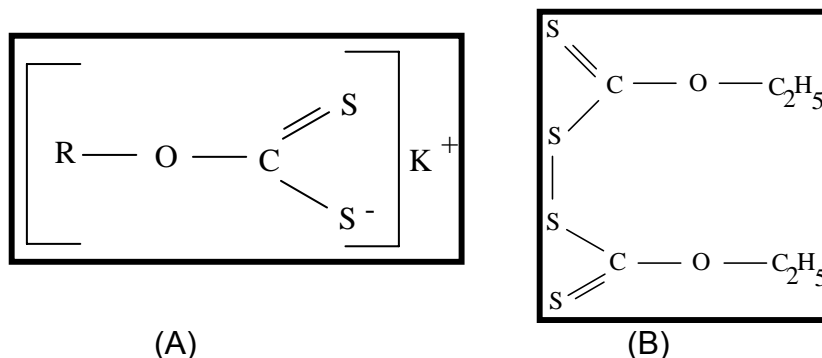


Figura 6: Estruturas químicas (A) EXK e (B) seu dímero dixantogênio $(\text{EX})_2$

1.3 Carga superficial - Teoria dos Fenômenos Eletrocinéticos

1.3.1 Origem da carga de superfície

A maior parte das superfícies, quando postas em contato adquirem, em geral, uma diferença de potencial entre eles. Se uma destas fases é um líquido polar, como por exemplo a água (dipolar), suas moléculas sofrerão uma orientação em uma determinada direção, dando origem a esse potencial de interface. Por exemplo, se a superfície da *fase A* for positivamente carregada, o potencial eletrostático será positivo com relação a *fase B*, que contém íons dissolvidos, conforme mostra a Figura 7. A distribuição desses íons varia e decresce conforme se afastam da *fase A*.

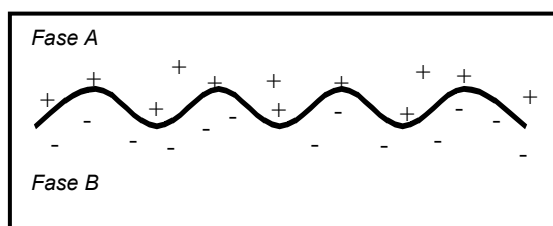
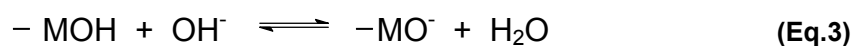
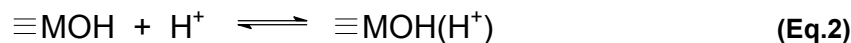


Figura 7: Possível distribuição de cargas em uma interface.

Uma carga forma-se geralmente devido a adsorção de espécies iônicas pela superfície ou pela ionização dos grupos que formam a estrutura superficial¹⁸.

Ionização: A formação de carga na superfície pode se originar da dissociação ácido-base dos grupos ionizáveis presentes na estrutura. Na superfície de um óxido, por exemplo, a carga elétrica pode surgir devido a protonação/desprotonação da hidroxila, conforme as Equações 2 e 3 abaixo⁷:



Quando a carga elétrica da superfície é nula, $\text{pH}=\text{pH}_{\text{pie}}$, tem-se a igualdade da Equação 4:

$$[-\text{MOH}(\text{H}^+)] = [-\text{MO}^-] \quad (\text{Eq.4})$$

Adsorção: Carga superficial pode surgir da adsorção específica da espécie carregada. Desta forma, a espécie carregada (C) na solução e no local da adsorção (S) na superfície, o equilíbrio pode ser representado pelas seguintes equações¹⁸:



$$K_c = \frac{[\text{CS}]}{[\text{C}] [\text{S}]} \quad (\text{Eq.6})$$

Em geral, o mecanismo de desenvolvimento de carga na interface é ocasionado por¹⁹:

- diferenças de afinidade entre duas fases, por elétrons;
- diferenças de afinidade entre duas fases, por íons com diferentes cargas;
- ionização dos grupos da superfície;
- aprisionamento da carga não móvel em uma fase.

As propriedades de uma superfície então, são regidas pelas forças eletrostáticas que se formam na interface. Estas forças têm grande importância quando se trata de um comportamento bifásico, por exemplo, criando as forças de atração ou repulsão, ou mais indiretamente dando origem a uma pressão osmótica.¹⁸

Nestes termos, para o conhecimento das propriedades físicas de uma superfície e do comportamento coloidal dos sistemas, a caracterização da carga presente na interface é importante.

Esse processo é básico para o entendimento de uma grande variedade de fenômenos naturais, particularmente dentro da química coloidal e da eletroquímica. Fenômenos como a eletrocatalise, corrosão, adsorção, crescimento de cristais e estabilidade coloidal não podem ser devidamente tratados sem o conhecimento da distribuição de cargas na região interfacial.¹⁹

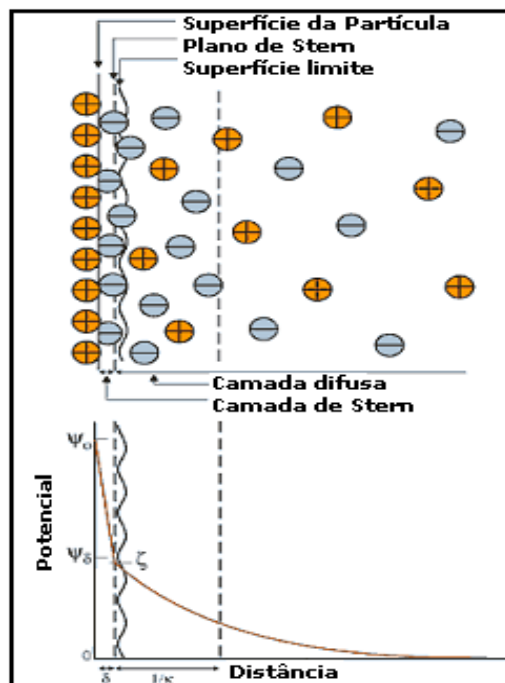
1.3.2 A dupla camada elétrica

Através do conhecimento adequado do mecanismo de desenvolvimento de carga na superfície, é necessário conhecer como se dá a distribuição dos íons nas proximidades da superfície carregada.

A dupla camada elétrica é uma forma de representação das cargas que rodeiam a superfície num sistema, que considera os contra-íons e os co-íons presentes bem como a distribuição dessas cargas no meio em que se encontram. Como consequência dessa distribuição de cargas em uma interface surge um potencial elétrico que inicia na superfície e decai exponencialmente até tornar-se constante.

Assim, teorias foram propostas para representar essas camadas. A dupla camada pode ser encarada como constituída por duas regiões¹⁵, uma interna, proposta por Stern em 1924⁷, que inclui os íons efetivamente adsorvidos na superfície e uma região difusa, proposta por Gouy e Chapman, na qual os íons se encontram distribuídos de acordo com o movimento térmico e a influência das forças elétricas¹⁵. A Figura 8 representa, esquematicamente, a camada interna de Stern e difusa de Gouy-Chapman:

Figura 8: Representação da estrutura da dupla camada elétrica de acordo com a teoria de Stern. Distribuição das cargas ao redor de uma partícula carregada positivamente. Na figura, ψ_0 é o potencial superficial, ψ_δ é o potencial de Stern, δ é a espessura da camada de Stern e $1/\kappa$ é a distância na qual o potencial decresce exponencialmente (dupla camada difusa de Gouy-Chapman).



A Figura 8 mostra que o potencial superficial ou elétrico decai de um valor Ψ_0 , na superfície a um valor Ψ_δ , potencial de Stern, e após uma certa distância a zero na camada difusa.

1.3.3 Origem e medida do fenômeno eletrocinético - Eletroforese

Com um modelo proposto da distribuição de cargas na interface sólido-líquido, é possível a discussão dos fenômenos eletrocinéticos.

Os fenômenos eletrocinéticos dizem respeito aos processos que ocorrem quando forças de viscosidade ou elétricas são aplicadas a uma partícula carregada¹⁸.

Ao aplicar-se um campo elétrico ao longo de uma superfície carregada eletricamente, há uma força exercida em ambas as partes da dupla camada elétrica. A superfície irá mover-se em uma direção enquanto que os íons presentes na parte móvel seguirão em direção contrária, criando um fluxo de solvente¹⁵. Então, cria-se um campo elétrico onde movimentam-se a superfície carregada e a camada difusa, uma em relação a outra.

Os fenômenos eletrocinéticos decorrentes dessa indução por campo elétrico são a eletroforese, a eletrosmose. Já o potencial de escoamento e o potencial de sedimentação são fenômenos que geram um campo elétrico⁶. Acima de tudo esses fenômenos dependem basicamente da distribuição da carga e das propriedades reológicas da superfície.

A *eletroforese* é o fenômeno mais utilizado na prática e o mais estudado também. Essa técnica diz respeito ao movimento da espécie suspensa carregada, em uma fase, induzido por um campo elétrico.

O material que se apresente em forma de suspensão ou emulsão, razoavelmente estável, e que contenha partículas visíveis ao microscópio, pode ter o comportamento eletroforético analisado e medido diretamente.

Em um projeto experimental, a eletrocinética das partículas pode ser observado em capilares cilíndricos ou retangulares, tipicamente quartzo e com diâmetro interno de 1 mm, que serve como uma célula de eletroforese.

A célula é preenchida com uma suspensão diluída das partículas com diâmetro de aproximadamente 0,05 mm (depende da densidade do material estudado) e, em suas extremidades, inseridos os eletrodos (branco de platina, preto de platina, paládio, prata ou cloreto de prata, dependendo da aplicação). A célula é imersa então em um banho termostatzado e a eletroforese das partículas é observada com um microscópio em várias posições através da variação da profundidade da cela. A fonte de alimentação fornece forças do campo elétrico dentro a escala 1-100 V/cm.

A velocidade da partícula é examinada através de uma ocular graticulada no conjunto do microscópio, e os dados obtidos. O instrumento é ilustrado na Figura 9.



Figura 9: Zeta Potenciômetro modelo Microelectrophoresis Apparatus MkII, da Rank Brothers Ltd (Cambridge, England)

Modelos mais modernos têm sido desenvolvidos, como aqueles que utilizam a variação na frequência de um feixe de laser (efeito Doppler) para determinar a mobilidade eletroforética de superfícies, no entanto para estudos de partículas grandes na faixa de 0,05 mm e heterogêneas este modelo é o mais adequado.

1.4 Definição da técnica – Mobilidade Eletroforética

1.4.1 Definição e aplicações do Potencial Zeta

Como já foi visto, a carga líquida na superfície da partícula afeta a distribuição de íons na sua vizinhança, aumentando a concentração de contra-íons junto à superfície. Assim, forma-se uma dupla camada elétrica na interface da partícula com o líquido.

Em um campo elétrico aplicado, como na técnica da microeletroforese, cada partícula e os íons mais fortemente ligados à mesma se movem como uma unidade, e o potencial no plano de cisalhamento (Shear plane) entre essa unidade e o meio que o circunda é chamado *potencial zeta*²⁰, representado universalmente pela letra grega *zeta*, ζ . O comportamento eletrocinético depende do potencial na superfície do plano de cisalhamento entre a superfície carregada e a solução de eletrólito¹⁵, como mostra a Figura 10.

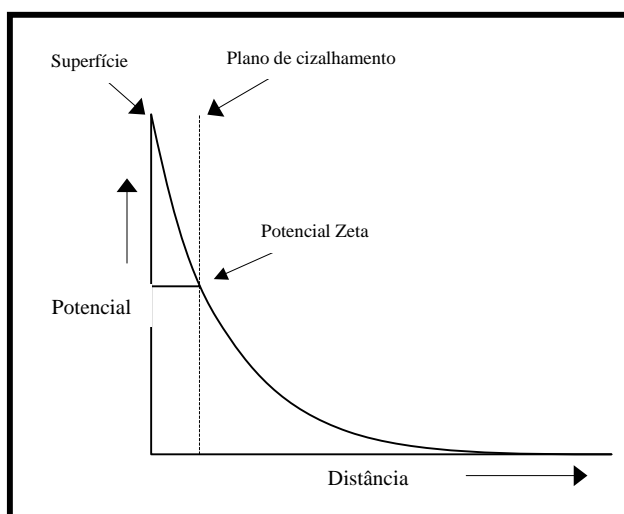


Figura 10: Localização do plano de cisalhamento.

A localização exata desse plano é ainda incerta, porque além dos íons situados na camada de Stern, provavelmente uma certa quantidade de solvente estará ligada a superfície carregada, participando da unidade eletrocinética.

Os fatores que afetam o valor de ζ podem ser a concentração de agentes modificadores de superfície em geral, força iônica e a concentração de íons

determinantes do potencial, como o pH. Quando a concentração dessas substâncias leva o potencial zeta a zero, esse ponto define o potencial isoelétrico (PIE). O ponto isoelétrico é uma medida importante e está diretamente relacionada a estabilidade.

O potencial zeta pode ser usado para estimar o efeito da carga da partícula em fenômenos como o comportamento na agregação, o escoamento, a sedimentação e a filtração¹⁰.

Suas aplicações são as mais variadas, na indústria de *petróleo*, na fabricação de *argilas e cerâmicas*, na separação eficaz de *minerais* com a ajuda de coletores, na formulação e controle das propriedades físicas de *produtos farmacêuticos*, no controle de dispersões de corantes em *tintas*, na *fabricação de papel* pela retenção de fibras e finos e conseqüentemente da quantidade de sedimentos produzidos e na *coagulação de contaminantes da água*, dosando a quantidade ideal de coagulante a ser utilizado e sua devida purificação para reutilização. Entre essas aplicações ainda pode-se citar sua utilização em setores como *eletroquímica, eletrocatálise, petroquímica, formulação de emulsões fotográficas*, etc²¹.

1.4.2 Cálculo do Potencial Zeta

Na técnica da eletroforese, um campo elétrico é aplicado a uma suspensão de partículas com determinado diâmetro tal que, em meio aquoso possam manter-se em suspensão. As partículas então são acompanhadas, ao longo de toda profundidade da cela, através de um microscópio com lente graticulada, onde percorrem uma distância definida em um intervalo de tempo. Para exemplificar, apresenta-se abaixo uma curva de velocidade *versus* profundidade, para uma solução de células sanguíneas (hemácias), utilizada para a calibração do zeta potenciômetro neste trabalho.

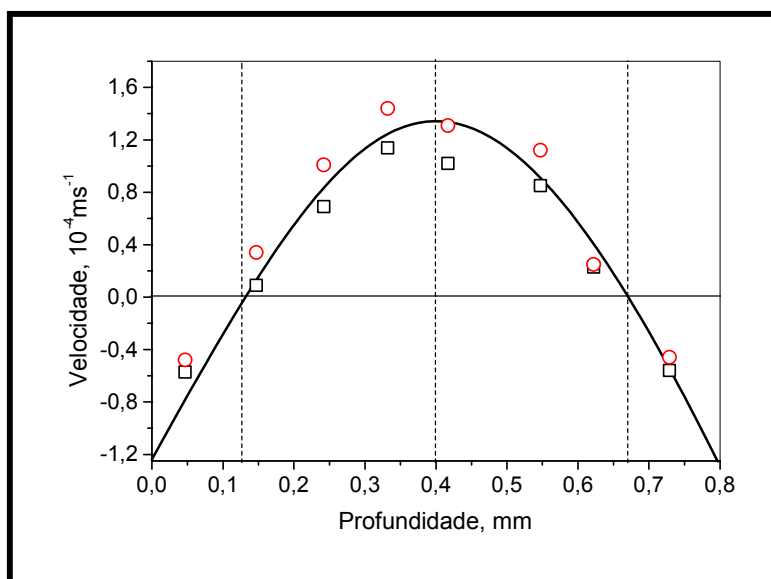


Figura 11: Gráfico da velocidade (10^{-4} m/s) *versus* profundidade da cela para uma suspensão de hemácias sanguíneas a pH 8,0.

A Figura 11 indica o comportamento da partícula dentro da cela. Nas extremidades e juntamente às paredes, as partículas adquirem direções contrárias àquela percebida no meio da cela. As setas pontilhadas indicam a direção das partículas. O nível estacionário indicado pelas setas cheias é o ponto de intersecção entre essas duas direções, e nessa condição a partícula apresenta velocidade nula.

Para se obter o valor de potencial zeta, analisa-se a mobilidade eletroforética ou velocidade eletroforética (v) referente a partícula em suspensão. O parâmetro Ve_o é a mobilidade eletrosmótica, e refere-se às paredes da cela.

Para se obter os parâmetros v e Ve_o , necessários para obtenção do valor exato da mobilidade eletroforética para um conjunto de dados, é necessário proceder a linearização da curva da Figura 11. Essa linearização é dada pela Equação 7²² e apresentado na Figura 12, abaixo:

$$V_{p(x)} = (v + Ve_o) - 6Ve_o(x-x^2) \quad (\text{Eq.7})$$

Onde V_p é a velocidade aparente, v é a mobilidade eletroforética, Ve_o é a velocidade eletrosmótica e x é a relação entre a profundidade medida e a profundidade total da cela eletroforética.

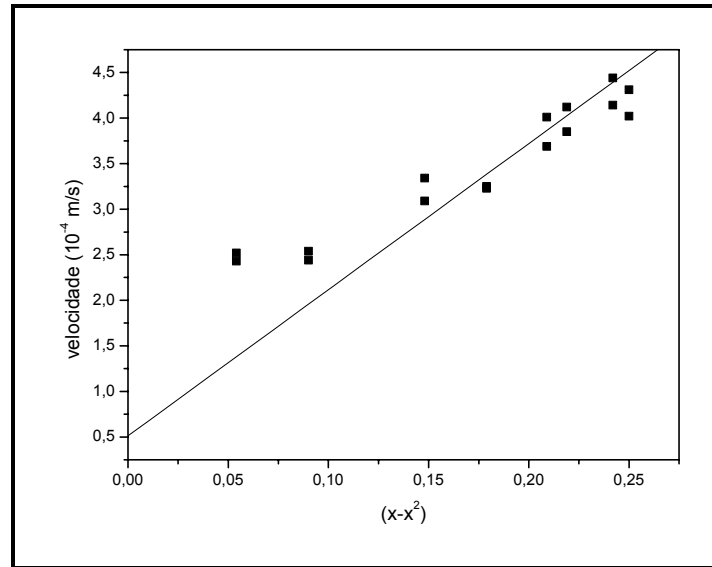


Figura 12: Linearização da curva da mobilidade eletroforética. Gráfico entre a velocidade (10^{-4} m/s) contra $(x-x^2)$.

Através dos parâmetros obtidos da linearização, sendo:

$$\text{coeficiente linear} = A = (v + Ve_o) \quad (\text{Eq.8})$$

$$\text{coeficiente angular} = B = -6 Ve_o \quad (\text{Eq.9})$$

O valor da velocidade eletroforética (v) para um conjunto de dados é facilmente obtido e torna-se possível a aplicação da equação de *Helmholtz-Smoluchowski*¹⁹, racionalizada:

$$v = \frac{\epsilon \zeta}{\eta} \quad (\text{Eq.10})$$

para água a 25°C:

$$\epsilon = 6,937 \times 10^{-10}$$

$$\eta = 8,903 \times 10^{-4}$$

onde, ϵ é a permissividade da suspensão líquida e η é a viscosidade do meio. Se as unidades de v , pelo Sistema Internacional (S.I.), são dadas em $\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$, e para

água a 25°C, os valores de permissividade e viscosidade do meio são inferidos em uma valor único, e o potencial zeta (ζ) é simplesmente dado por:

$$\zeta = 12,83 \text{ v} \quad (\text{Eq.11})$$

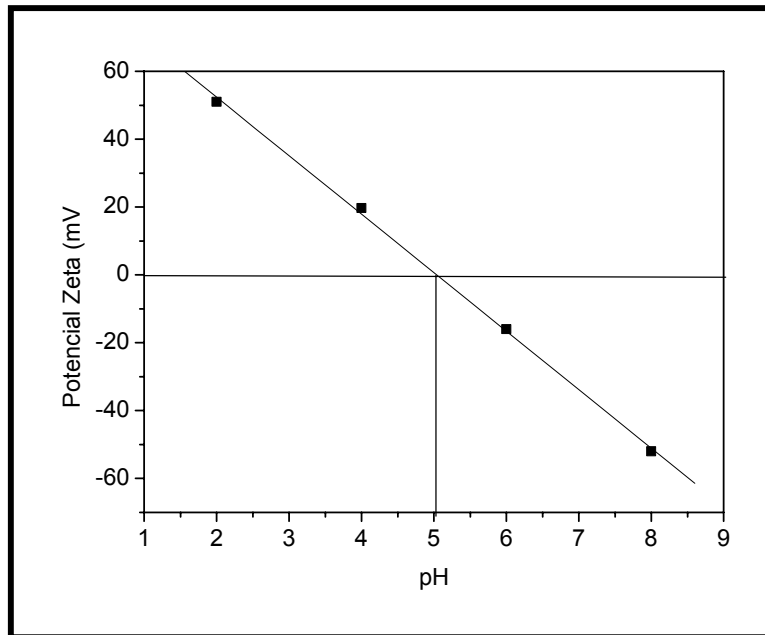


Figura 13: Curva de potencial zeta com relação a pH para uma suspensão de hemácias sanguíneas.

O resultado acima é uma impressão digital da superfície das células vermelhas do sangue humano, que apesar de não compreendida inteiramente, apresenta mobilidade eletroforética conhecida e constante. O plot experimental da densidade da carga dos eritrócitos em função do pH com força iônica conhecida, indica que abaixo de pH 5, a mobilidade eletroforética é positiva (grupos amino das glicoproteínas da superfície) sendo que na escala de pH entre 3 e 5 há uma reversão da carga, demonstrando claramente a presença dos grupos negativos (grupos carboxila)²³. No experimento de calibração realizado, atingiu-se o ponto isoelétrico em pH 5,0, conforme Figura 13.

2. Relevância e Objetivo

A ocorrência dos minerais Lutito Barro Branco e pirita dentro da matriz carbonosa diminui seu poder calorífico e aumenta a quantidade de cinzas quando utilizado em termoelétricas.

Na siderurgia a pirita é um indesejável contaminante pois reduz a qualidade do aço produzido, por impregnação, dentro da nova estrutura aço-carbono nos processos de produção de aço em altos-fornos. Além disso pode produzir ácido sulfídrico, H_2S , no processo de queima do carvão.

O objetivo desse trabalho é avaliar as propriedades superficiais eletrocinéticas, mais especificadamente, o potencial zeta dos subprodutos da mineração do carvão, a fim de otimizar os processos de beneficiamento do carvão mineral.

-- Objetivos Específicos

- Determinar o potencial zeta do Lutito Barro Branco usando diferentes modificadores superficiais como o corante azul de metileno, surfactantes catiônicos e aniônicos;
- Determinar o potencial zeta da Pirita usando diferentes modificadores de superfícies como surfactantes catiônicos e aniônicos e etil xantato de potássio;
- Comparar os dados para avaliar os efeitos dos diferentes modificadores sobre a superfície desses minerais.

3. Parte Experimental

3.1 Preparação dos reagentes

3.1.1 Lutito Barro Branco

As amostras do mineral Lutito Barro Branco foram obtidas da Mina Esperança da Carbonífera Metropolitana localizada em Treviso – SC.

Selecionou-se uma pequena amostra da rocha, macerou-se até atingir uma granulometria ideal, geralmente menor que 50 μm . As partículas então foram lavadas com água destilada para remover possíveis resíduos de carvão e submetidas a aquecimento por 24 horas em estufa a 70°C. Em seguida, foi reservado em ambiente seco para posteriores análises.

Para análises do LBB calcinado (LBBC), 1 g das partículas de LBB foram submetidas a calcinação, deixadas por 2 horas na mufla a 800°C. Após, reservadas para posterior análise.

Na preparação do LBB adsorvido (LBBA) utilizou-se corante azul de metileno (Carlo Erba) que não passou por nenhum processo prévio de purificação. A solução do corante foi preparada pela dissolução do pó concentrado em solução aquosa. Preparou-se uma solução de 300 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ de azul de metileno² e o sistema foi deixado em agitação, juntamente com 1 g de partículas de LBB, por cerca de duas horas. Após, secou-se as partículas em estufa a 40°C por mais duas horas, e reservou-se para análise.

3.1.2 Pirita

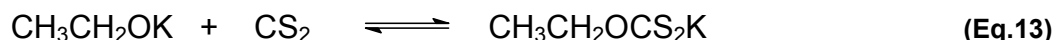
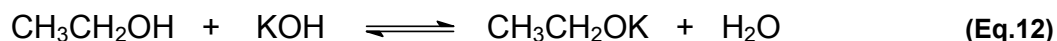
A pirita foi obtida da Mina Beluno de Criciúma – SC, de onde selecionou-se uma amostra do mineral na forma cristalizada, sendo lavada para a remoção do lutito barro branco e do carvão encrustados.

Após, procedeu-se a maceração até atingir a granulometria ideal, geralmente menor que 50 μm .

As partículas então foram novamente lavadas, para remoção por flotação das partículas de Lutito Barro Branco e carvão que por ventura ainda permanecessem na mistura. As partículas foram submetidas a aquecimento em estufa a 70°C por cerca de 24 horas, e reservadas em ambiente seco para posteriores análises.

3.1.3 Síntese do Etilxantato de potássio

O EXK foi preparado pela dissolução de hidróxido de potássio em álcool etílico seguido pela adição de dissulfeto de carbono, conforme as Equações 12 e 13 abaixo.^{9,24}



Dissolveu-se 7,71g de KOH (0,1375 mol) em 30 mL de CH₃CH₂OH, resultando em uma solução amarela. A esta solução resfriada em banho de gelo, adicionou-se aos poucos e sob constante agitação, 9,88 mL de CS₂ controlando a temperatura para que não fosse superior a 30°C. O produto obtido foi uma massa amarelada que posteriormente foi dissolvido em etanol a quente e recristalizado por 24 horas. Filtrou-se e lavou-se com etanol gelado.

O EXK sintetizado apresentou absorção em comprimento de onda máximo de 301 nm, característico do composto.¹² A absorbância foi analisada no espectrofotômetro de UV modelo 8452A da marca Hewlett-Packard.

O produto foi seco em pistola de secagem Abderhalden com a ajuda de uma bomba de vácuo da marca EDWARDS por cerca de uma hora. O dessecante usado foi o pentóxido de fósforo e como solvente usou-se a acetona.

Após o produto foi reservado em dessecador para posterior análise.

3.1.4 Soluções dos surfactantes

-- *Dodecilsulfato de sódio (SDS):*

Preparou-se 250 mL de uma solução estoque do surfactante a $1,00 \times 10^{-2}$ mol/L, e a partir dessa solução, preparou-se mais oito soluções de 50 mL cada, por diluição, nas concentrações a saber: $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L, $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L, $6,3 \times 10^{-3}$ mol/L, $6,3 \times 10^{-4}$ mol/L, $3,16 \times 10^{-4}$ mol/L, $1,00 \times 10^{-4}$ mol/L, $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L e $1,00 \times 10^{-6}$ mol/L. As soluções foram estocadas para posterior análise.

-- *Brometo de hexadeciltrimetil amônio (HTABr):*

Preparou-se 100 mL de uma solução estoque do surfactante a $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L, que está acima da concentração micelar crítica. A partir dessa solução, e por diluição preparou-se mais três novas soluções, a saber: $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L, $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L, $1,0 \times 10^{-6}$ mol/L. As soluções foram estocadas para posterior análise.

3.2 Análise das suspensões e Instrumentação

As preparações das suspensões analisadas seguiram os passos mostrados no diagrama na Figura 14. Para todos os experimentos, a temperatura foi mantida constante em 25°C e a diferença de potencial aplicado foi de 80 V.

A um bquer de 25 mL adicionou-se cerca de 0,05g do material adsorvente (LBB ou pirita). A suspensão foi agitada constantemente com a ajuda de um agitador magnético e um aparelho agitador modelo MQMA 301 da marca Micro Química. O pH foi controlado e ajustado com a ajuda de um pHmetro modelo B474 da marca Micronal. Após, a suspensão era submetida ao ultra-som modelo Ultra Sonic Cleaner USC 1450 da marca UNIQUE, para que as partículas se tornassem mais dispersas e ideais para análise da mobilidade eletroforética.

As suspensões foram analisadas em um zeta potenciômetro modelo Microelectrophoresis Apparatus MK II da marca Rank Brothers, mantendo o

sistema a temperatura constante de 25°C controlada pelo banho termostatzado modelo MQ8TC 99-20 da marca Micro Química.

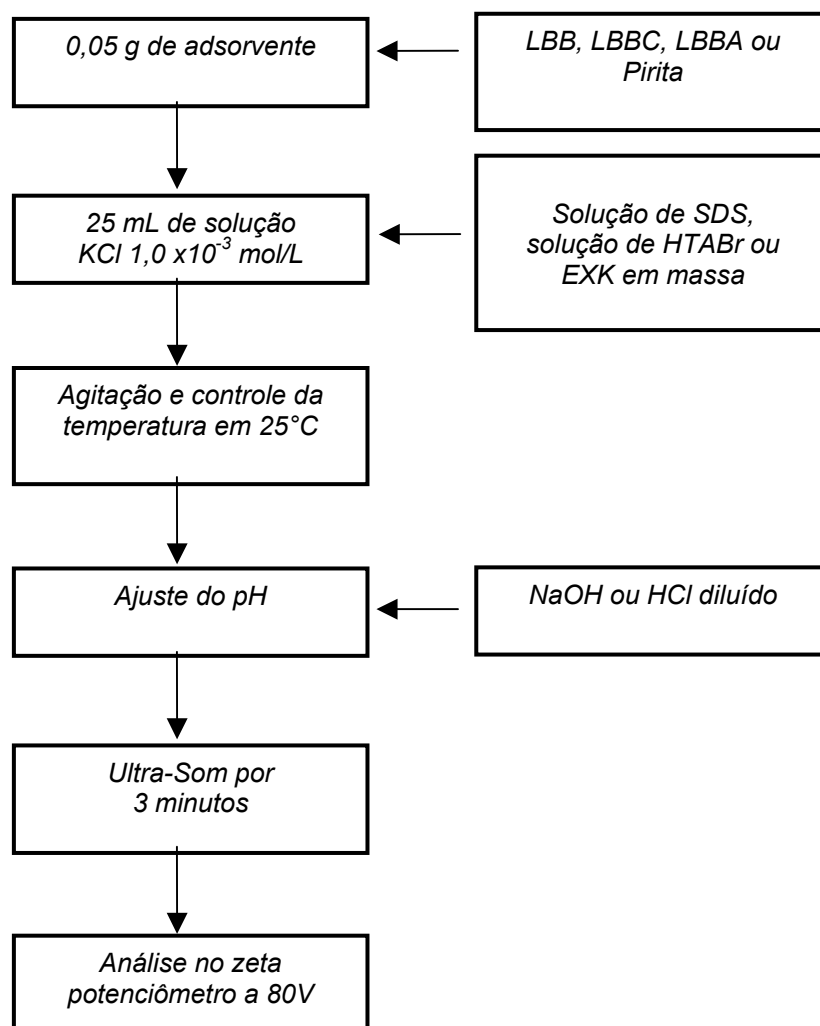


Figura 14: Diagrama esquemático das análises

Os aparelhos utilizados neste experimento estavam em bom funcionamento e antes da utilização, aqueles passíveis de calibração, o foram conforme seus manuais.

4. Resultados e discussões

4.1 Lutito Barro Branco

-- *Dados comparativos entre o LBB puro, LBB calcinado e LBB adsorvido de azul de metileno, a temperatura constante de 25°C e a 80 V.*

Tabela 3: Dados de potencial zeta com relação ao pH do Lutito Barro Branco

LBB puro versus pH		LBB calcinado versus pH		LBB+AM versus pH	
pH	ζ (mV)	pH	ζ (mV)	pH	ζ (mV)
3	-5,4	2	-3	2	-0,9
5	-10,5	4	-5,0	4	-5,6
7	-12,6	6	-5,4	6	-8,3
9	-13,8	8,3	-5,9	7,1	-7,9
11	-14,3	10	-6,9	8	-6,8
		12	-8,0	10	-6,7
				12	-7,8

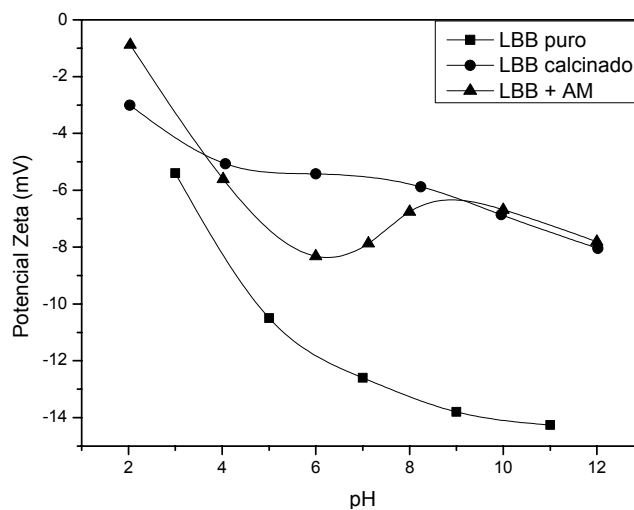


Figura 15: Curvas sobrepostas da variação do potencial zeta em diferentes formas do LBB. (■) LBB puro; (●) calcinado e (▲) LBB + AM.

A Figura 15 mostra a variação do potencial zeta do LBB natural, calcinado e adsorvido com AM, variando-se o pH do meio. Como pode ser observado, o LBB natural, apresentou carga superficial mais negativa do que se comparado ao calcinado e adsorvido com AM. Apesar de os valores estarem bastante próximos, é significativa a diferença entre os valores de potencial zeta encontrados pela simples modificação na estrutura, por exemplo, com a calcinação do adsorvente em que uma quantidade considerável de matéria orgânica é liberada (Tabela 1). Em geral, a carga superficial negativa aumenta com o aumento do pH devido a densidade dos íons OH^- na superfície do mineral.

-- LBB puro

A análise da matriz natural do mineral LBB nos mostra um comportamento que é comum a muitos minerais formados basicamente por aluminossilicato. O LBB apresenta, em toda faixa de pH analisado, valores negativos de potencial zeta, e não apresenta ponto de carga zero. Sua superfície então, possui grande afinidade por cátions. A carga superficial negativa aumenta com o aumento do pH pela adsorção dos íons OH^- na superfície do mineral. Estes resultados estão de acordo com o fato do LBB ser um óxido de alumínio e silício que em geral formam complexos do tipo metal-hidróxido em meio aquoso ($\text{M} = \text{Al}, \text{Si}$) e a dissociação ácida ou básica desses complexos na interface sólido/líquido levam a formação de uma superfície carregada.

-- LBB calcinado

O LBB calcinado não apresentou ponto de carga zero e em toda faixa de pH a superfície esteve negativamente carregada. Se comparado com o LBB puro, pode-se observar que o potencial zeta está levemente mais positivo, ou seja, os cátions (Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) que formam a estrutura da superfície do LBB antes camuflado pela matéria orgânica agora estão mais evidentes.

-- LBB + AM

A monocamada de azul de metileno formada, camufla a carga negativa do LBB, fazendo com que o comportamento da curva mude. Em pH 6,5 a espécie protonada do azul de metileno, da forma $[AMH^+]$ estará em maior quantidade e será ela a se adsorver na superfície. Conforme se aumenta o pH da solução, há uma concentração grande de íons OH^- e a diferença de cargas entre, a camada de Stern e a superfície, resulta num saldo negativo de cargas. Logo, no plano de cisalhamento o potencial zeta diminui e se torna mais negativo. No processo de adsorção, após pH 6,0, uma segunda camada de AM se forma e o potencial lido cresce levemente. No entanto o aumento do pH interfere diretamente na forma $[AMH^+]$ (alto valor de pK_a) e na superfície da partícula. Uma extrapolação pode indicar um possível ponto isoelétrico para essa curva, em $pH \approx 2,0$.

-- *Dados comparativos entre o LBB adsorvido do surfactante SDS e LBB adsorvido do surfactante HTABr, a temperatura constante de 25°C e a 80 V.*

Tabela 4: Dados de potencial zeta com relação a concentração de surfactante na superfície do Lutito Barro Branco

LBB + SDS		LBB + HTABr	
log[SDS]	ζ (mV)	log [HTABr]	ζ (mV)
-6	-9	-6	-6,3
-5	-9	-5	-6,35
-4	-8,2	-4	5,2
-3,5	-8,9	-3	9,4
-3	-14		
-3	-18		
-2,8	-21		

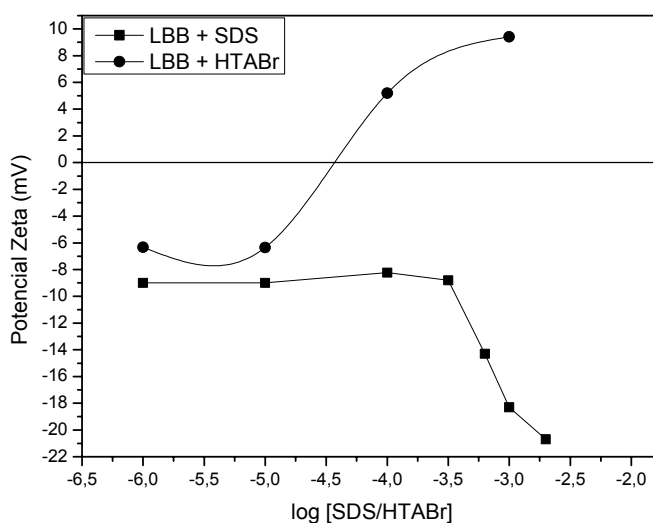


Figura 16: Curvas sobrepostas da variação do potencial zeta do LBB com diferentes surfactantes. (■) LBB + SDS e (●) LBB + HTABr.

-- LBB+SDS

No gráfico do LBB adsorvido de um surfactante aniônico é possível notar que em concentrações mais baixas a carga superficial não têm grande variação. No entanto, a partir $1,77 \times 10^{-4}$ mol/L ocorre um decréscimo brusco do potencial zeta, que pode ser explicado pela adsorção do SDS, por afinidade da sua parte hidrofóbica com a superfície do mineral.

--LBB + HTABr

A adsorção iônica do surfactante catiônico analisado teve grande interação com a superfície do LBB. É possível analisar na Figura 16, que basta uma pequena concentração do surfactante para a superfície ter seu potencial zeta alterado. Na concentração próxima de $5,0 \times 10^{-5}$ mol/L a partícula alcança o seu ponto isoelétrico. Moléculas de HTABr se adsorvem na superfície do LBB, formando uma monocamada. Após, o ponto isoelétrico, ocorre a adsorção de uma segunda camada de surfactante, conferindo então carga superficial positiva ao sistema.

4.2 Pirita

-- Análise da pirita variando o pH do meio:

Os dados abaixo mostram a variação do potencial zeta da pirita conforme se varia o pH do meio. O ponto isoelétrico é atingido em $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pie}} = 3,63$ e abaixo desse valor a superfície apresenta-se carregada positivamente. Percebe-se também que em valores acima de pH 3,63 a superfície da pirita adquire valores que se tornam mais negativos conforme se aumento o pH.

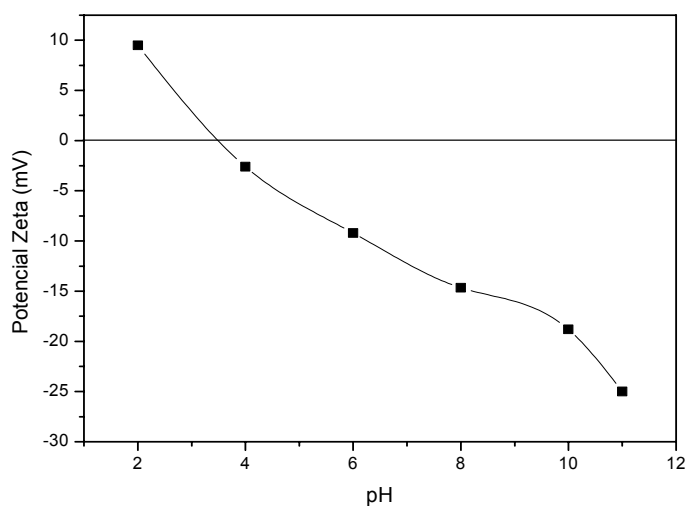


Figura 17: Curva de potencial zeta da pirita *versus* pH.

Tabela 5: Dados potencial zeta da pirita *versus* pH.

pH	ζ (mV)
2	9,5
4	-2,6
6	-9,2
8	-14,6
10	-18,8
11	-25

O aumento do pH do meio aumenta a concentração de íons OH^- que formam a segunda camada ao redor das partículas aumentando o número de íons situados na camada de Stern e potencializando negativamente a carga na superfície.

-- Dados comparativos entre a pirita adsorvida do surfactante SDS, adsorvida do surfactante HTABr, e do composto EXK, a temperatura constante de 25°C e a 80 V.

Tabela 6: Dados de potencial zeta com relação a concentração de agente na superfície da pirita

Pirita + SDS		Pirita + HTABr		Pirita + EXK	
log [SDS]	ζ (mV)	log [HTABr]	ζ (mV)	log [EXK]	ζ (mV)
-3,5	-10,5	-6	-6,3	-4	-8,2
-3	-10,9	-5	-6,4	-3,3	-10,4
-2,7	-12,1	-4	+5,2	-3	-10,7
-2	-13,6	-3	+9,4	-2,5	-10,7
-2	-13,7				

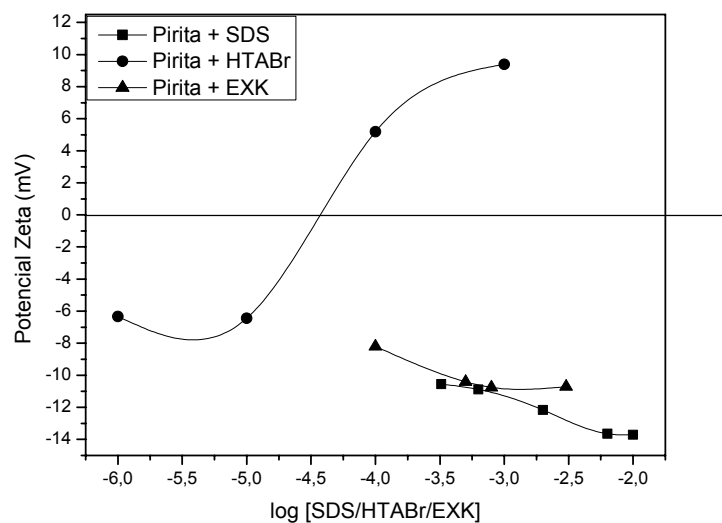


Figura 18: Curvas sobrepostas da variação do potencial zeta da pirita com diferentes agentes. (■) Pirita+SDS; (●) Pirita+HTABr e (▲) Pirita+EXK.

-- *Pirita + SDS*

O SDS é um surfactante aniônico portanto, como a pirita é negativa em pH 6,5, a molécula se adsorve na pirita através de sua cauda hidrofóbica, deixando livres as cargas negativas em direção a solução aumentando a carga total negativa da superfície.

-- *Pirita + HTABr*

Semelhantemente como ocorreu com a superfície carregada negativamente do LBB, a superfície da pirita apresentou considerável mudança no seu potencial zeta com a adição do surfactante catiônico HTABr.

A concentração micelar crítica desse surfactante é de $9,20 \times 10^{-4}$, e os dados mostram que, em pH 6,5 e ao longo da curva conforme aumenta-se a concentração, há uma neutralização das cargas superficiais, dando origem a formação de uma monocamada.

A segunda camada adsorvida do HTABr fica invertida sobre a superfície com as cargas positivas voltadas para a solução, desta forma a partícula adquire carga total positiva e o potencial zeta aumentaria até a formação de micelas pelo HTABr. O ponto isoelétrico é alcançado em $3,8 \times 10^{-5}$ mol/L, valor próximo ao alcançado pela partícula de LBB.

-- *Pirita + EXK*

O etil xantato de potássio em água se dissocia apresentando carga negativa, porém conforme demonstrado por Debacher *et al.*²⁵, o EXK em presença da pirita e oxigênio dissolvido na água forma o dímero $(EX)_2$ que é insolúvel e se adsorve em sua superfície. Com o acréscimo da concentração e a partir de aproximadamente $1,25 \times 10^{-4}$ mol/L, o potencial sofre um decréscimo devido a grandes quantidades do EX^- que se adsorve sobre a monocamada do dímero e pela liberação de íons OH^- durante o processo de oxidação que altera o pH do meio de 6,5 para 7,5.

Assim, a carga total, ou seja, o potencial zeta primeiramente sofre uma visível queda e a partir de $\zeta \approx -10,75$ mV, se mantém praticamente constante.

5. Conclusões

- O surfactante catiônico HTABr se adsorve na superfície da pirita e do LBB por atração eletrostática neutralizando a superfície com a formação de uma monocamada no ponto zero de carga ou pH_{pie} . Após esse ponto, uma segunda camada se forma, passando de negativa para positiva. O pH de inversão de carga é 6,5 para os dois minerais estudados. A concentração de HTABr para ocorrer a mudança de carga é de $3,8 \times 10^{-5}$ mol/L para a pirita e de $5,0 \times 10^{-5}$ mol/L para o LBB.
- O surfactante aniônico tem baixa interação com a superfície por ter carga negativa igual a do mineral. A adsorção ocorre por afinidade devido a parte hidrofóbica da cadeia carbônica do SDS.
- A calcinação do LBB expõe as cargas dos grupos catiônicos presente na estrutura do mineral tornando o potencial levemente mais positivo, se comparado ao mesmo na forma pura.
- A superfície da pirita por sua vez, apresenta $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pie}} = 3,63$, ao contrário do LBB que se mostra negativamente carregada, independentemente do pH.
- O EXK torna a superfície da pirita hidrofóbica não interferindo significativamente em seu potencial. No entanto o mesmo tratamento não afetaria a hidrofobicidade do LBB porque ela não age como catalisador da reação de dimerização do EXK que é a espécie que se adsorve.
- A adsorção da espécie $[\text{AMH}^+]$ pela superfície do LBB, a baixos valores de pH dá origem a formação de uma monocamada, camuflando levemente as cargas superficiais negativas do mineral. Após pH 6,0 forma-se uma segunda camada e o potencial cresce levemente.
- Enquanto o surfactante HTABr é um poderoso modificador de superfícies o EXK é mais específico e portanto mais efetivo no processo de separação de minerais por flotação.

6. Referências Bibliográficas

- 1 - BORBA, R.F. **Balanço Mineral Brasileiro 2001. Carvão Mineral**. 1º Distrito do DNPM- RS, 2001.
- 2 – MONTEIRO, K. M. **CARVÃO, O Combustível de Ontem**. págs.12-15. Porto Alegre, 2004.
- 3 – DEBACHER, N.A. **Cinética da flotação de carvão. Efeito de coletores na cinética de flotação de pirita**. Tese mestrado, UFSC. (1986)
- 4 – MARQUES, G.C., SILVA D. G. da, ARAGÃO M.F., SILVA, T.P.T., SILVA, C.da; **Energia – A essência dos fenômenos. Carvão Mineral**. Centro de Ensino e Pesquisa Aplicada – CEPA – USP, 1999.
- 5- http://pt.wikipedia.org/wiki/Carv%C3%A3o_mineral - acessado em 27/12/2006.
- 6 – POMPEO, M.L.M.; MOSCHINI-CARLOS, V.; ZIN-ALEXANDRE, N.; SANTO, E. **Qualidade da água em região alterada pela mineração de carvão, microbacia do rio Fiorita (Siderópolis, SC, Brasil)**. *Acta Scientiarum*, v. 26 (2), p. 125-136, (2004).
- 7- ALMEIDA C.A.P. **Caracterização do Lutito Barro Branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo**. Tese de doutorado, UFSC. (2005)
- 8 – [http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/08-Carvao\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/08-Carvao(2).pdf) - acessado em 09/01/2007.
- 9 – LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation**. Plenum Press, New York, 1982.
- 10 – HUNTER, J.R. **Introduction to Modern Colloid Science**. Oxford University Press, 1993.
- 11 – WAGNER, T.M. Efeito de Coletores e Tamanho de Bolhas na Cinética de Flotação da Pirita. Dissertação de mestrado, UFSC (1998)
- 12 – PENHA, F.G. **Mecanismo de Adsorção de Alquilxantatos sobre a Pirita**. Tese de Doutorado, UFSC. (2001)
- 13 – FUNGARO, D.A.; SILVA, M.G. **Utilização de Zeólita Preparada a partir de Cinza Residuárias de Carvão como Adsorvedor de Metais em água**. *Química Nova* vol.25 no.6b São Paulo Nov./Dec. 2002.

- 14 – FORNASIERO, D.; EIJT, V; RALSTON, J. **An Electrokinetic Study of Pyrite Oxidation.** *Colloids and Surfaces (The Netherlands)*. Vol. 62, no. 1-2, pp. 63-73. 26 Jan. 1992
- 15 – SHAW, D.J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies.** tradução: Maar, J.H. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.
- 16 – GAK, V.Y.; NADTOCHENKO, V.A; KIWI, J. **Triplet-excited dye molecules (eosine and methylene blue) quenching by H₂O₂ in aqueous solutions.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.116, p.57-62. 1998.
- 17 – MONTALTI, M.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. – **Ultraviolet-Visible Spectroscopic Study of the Kinetics of Adsorption of Ethyl Xanthate on Pyrite.** *Journal of Colloid Interface Sci.*, 143(2), (1991), p. 440-450
- 18 – BURNS, N.L. **Measurement of Electrokinetic Phenomena in Surface Chemistry.** *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry* vol.2 Parte 4, capítulo 19, pag.371-379
- 19 – HUNTER, R.J. **Zeta Potential in Colloid Science – Principles and Applications.** University of Sydney. Academic Press. Sydney (1981)
- 20 – <http://www.instrutec.com.br/represen/bic/teoriazeta.htm> - acessado em 24/01/2007
- 21 – <http://www.zeta-meter.com> - acessado em 24/01/2007
- 22 – DEBACHER, N.A. **Studies on the Dynamics of Wetting Processes.** Tese doutorado. University of Bristol (1991)
- 23 – KNIPPEL, E.; BUDDE, A. **Electrophoretic Fingerprinting and Multiparameter Analysis of Cells and Particles.** Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis. v.106, Surfactant Science Series.
- 24 – SANCHEZ, M.N.M. **Estudo Cinético da Hidrólise do Etilmonotionocarbamato de Etilo.** Dissertação de Mestrado, UFSC (1977)
- 25 – PENHA, F.G.; SPIER, C.V.; DEBACHER, N.A. **Adsorção de Xantatos sobre Pirita.** *Química Nova*, vol.24, n°. 5, 612-615, 2001.
- 26 – DEBACHER, N.A. **Físico Química e Fenômenos de Superfície.** Curso de Pós-Graduação-Especialização em Processos Têxteis. Universidade Federal de Santa Catarina/SENAI. Florianópolis.
- 27 – GOMES, A.P., FERREIRA, J.A.F., ALBUQUERQUE, L.F.de; et al. **Carvão fóssil.** *Estud. av.*, May/Aug. 1998, vol.12, no.33, p.89-106. ISSN 0103-4014.